

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-330305

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) IntCl<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/34

14/44

識別記号

D

庁内整理番号

9046-4K

9046-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-124233

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 山上 敦士

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 高木 智

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 岡村 信行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

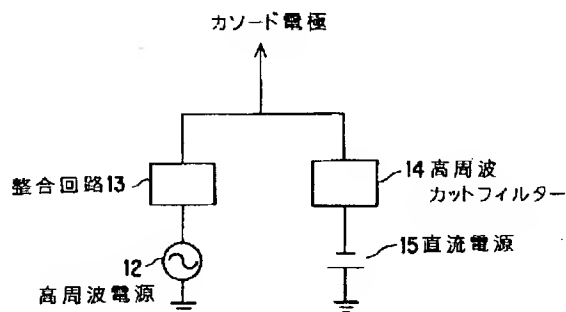
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 スパッタ成膜方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、良い膜質の堆積膜を形成し、高品質な化合物薄膜を形成するとともに反応性スパッタの反応性を向上したスパッタ成膜方法を提供することにある。

【構成】 本発明のスパッタ成膜方法は、対向ターゲット式スパッタ成膜方法において、ターゲットにスパッタ電力として30～300MHzの高周波電力及び直流電力を供給することを特徴とする。また、上記方法においてスパッタガスに酸素、窒素、炭化水素などの反応性ガスを混入して反応性スパッタにより基板上に化合物薄膜を形成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対面させたターゲットの側方に基板を配置し、ターゲット間に磁界をその対向方向に印加してスパッタし、基板上に薄膜を形成する対向ターゲット式スパッタ成膜方法において、ターゲットにスパッタ電力として30～300MHzの高周波電力及び直流電力を供給することを特徴とするスパッタ成膜方法。

【請求項2】 スパッタガスに酸素、窒素、炭化水素などの反応性ガスを混入して反応性スパッタにより基板上に化合物薄膜を形成することを特徴とする請求項1記載のスパッタ成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光学部材や電子部材に用いられる薄膜のスパッタ成膜技術に関し、更に詳しくは対向ターゲット式スパッタ成膜方法の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】各種材料の薄膜化手法の一つとしてスパッタ方法は知られ、用途に応じて種々の改良がなされており、マグネトロンスパッタ方法等多くの提案がある。その中でも、特開昭57-158380等で公知の対向ターゲット式スパッタ成膜方法は、高速・低温の成膜が可能であり、更に、磁性材料にも適用できるものとして注目されている。従来の対向ターゲット式スパッタ成膜方法を図を参照しながら説明する。図1は対向ターゲット式スパッタ装置の構成を示した模式図である。

【0003】この装置では、真空槽1内に絶縁性の電極支持台2A、2Bを介して一対の対向するカソード電極3A、3Bが配置され、カソード電極上にはスパッタ面が空間を隔てて平行に対向するようにターゲット4A、4Bが保持されている。カソード電極の回りには、カソード電極の側部と真空槽1との間で放電が発生しないようにアースシールド5A、5Bが配置されており、カソード電極にはスパッタ電力供給源6A、6Bが接続されている。そして、真空槽1の回りにはターゲットのスパッタ面に垂直方向の磁界Hを電極間に印加するための磁界コイル7が配置されている。スパッタ膜を形成する基板8はターゲット4A、4Bの側方に配置された基板ホルダー9に保持され、基板温度制御手段（図示せず）により所望する温度に保たれる。この装置を使用した場合の対向ターゲット式スパッタ成膜は以下のように行われる。真空槽1を真空排気手段10によって高真空まで排気した後、ガス供給手段11によってアルゴンなどのスパッタガスを真空槽に導入し、数ミリトルから数十ミリトルの圧力に維持する。スパッタ電力供給源より同程度のスパッタ電力をカソード電極3A、3Bに供給し、磁界コイル7により前述の磁界Hを印加することにより電極間にプラズマが発生し、イオン化したスパッタガスによりターゲットはスパッタされ、所望する温度に

保たれた基板8上にスパッタ粒子が堆積し薄膜が形成される。

【0004】この対向ターゲット式スパッタ成膜方法には以下に述べる特徴があることが知られている。

【0005】1. ターゲットのスパッタ面に垂直に磁界が印加されているので、対向するターゲット間の空間内に高エネルギー電子が閉じ込められ、スパッタガスのイオン化が促進されてスパッタ速度が高くなり、高速の膜形成ができる。

【0006】2. 基板はターゲットの側方に配置されているので、イオンや電子の衝突が少なく、ターゲットからの熱輻射も小さく、基板の成膜時の温度上昇が小さいので、低温の膜形成ができる。

【0007】3. 磁界はターゲットの垂直方向に印加してあるので、ターゲットに磁性材料を用いても有効に磁界が作用し、高速の膜形成ができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の対向ターゲット式スパッタ成膜法では、基板はターゲットの側方に配置されているので、通常のスパッタ成膜法のような基板がターゲットに対向している場合よりも、基板表面近傍のプラズマ密度は小さくなり、膜表面へのイオンの入射量も減少する。その結果、いわゆるプラズマダメージは低減する反面、膜表面に到達したスパッタ粒子に付与されるアシストイオンエネルギーも低減し、堆積粒子マイグレーションが不十分になり、堆積膜の結晶性や緻密性などの膜質が悪化し易いという問題がある。

【0009】次に、スパッタガスに酸素や窒素などの反応性ガスを混入して、対向ターゲット式スパッタ成膜法で反応性スパッタを行う場合、基板表面近傍のプラズマ密度は小さいので、プラズマで励起された活性な反応性ガスの基板表面への供給は不足し、酸化、窒化などの反応が不十分になり易く、高品質の化合物薄膜を安定して得られないという問題がある。

【0010】また、スパッタ電力として高周波電力を用いる場合は、周波数は通常13.56MHzであるので、膜表面へのイオンの入射量は少ないが、通常のマグネトロンスパッタ成膜法で13.56MHzの高周波電力を用いる場合と同様に、100eV程度のエネルギーを持った高エネルギーイオンを入射する場合があります、膜質が悪化し易いという問題がある。

【0011】本発明の目的は、良い膜質の堆積膜を形成し、高品質な化合物薄膜を形成するとともに、反応性スパッタの応答性を向上したスパッタ成膜方法を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した従来技術の問題点を解決すべく本発明者らが鋭意研究を重ねて完成に至ったものである。本発明の好ましい態様は次のとおりのものである。

【0013】即ち、対向ターゲット式スパッタ成膜法において、ターゲットに供給するスパッタ電力として、30～300MHzの高周波電力及び直流電力を供給することを特徴とするものである。

【0014】本発明によれば、スパッタ電力として従来の13.56MHzよりも高い周波数の電力をターゲットに供給するので、プラズマ中の電子とスパッタガス分子との衝突確率は大きくなりターゲット間のプラズマ密度は従来よりも増加し、前述した対向ターゲット式スパッタ成膜法の特徴である高速成膜性を更に向上でき、また、反応性スパッタを行う場合はプラズマ中の電子と反応性ガスとの衝突確率も大きくなるので反応性ガスの励起確率は高くなる。

【0015】また、周波数が高くなると、理由は明らかではないが、放電領域が広がり、ターゲット側方に配置された基板表面近傍のプラズマ密度は従来よりも増加する。そして、周波数が高くなると、イオンが基板表面に形成されるプラズマのシース電界の変動に十分に追従できなくなるため、基板に入射するイオンのエネルギー値は小さくなり、かつエネルギー分布は鋭くなり、堆積膜への高エネルギーイオンによるプラズマダメージは低減する。その結果、基板表面近傍のプラズマ密度が増加することにより堆積膜への入射イオン量が増加してもプラズマダメージを与えることなく堆積粒子にソフトなアシストエネルギーを付与できる。また、反応性スパッタを行う場合は、反応性ガスの基板表面近傍での励起確率は高くなる。

【0016】図2のグラフは、図1の装置を用いてアルゴンプラズマを生成した場合の、基板表面近傍のプラズマ密度の電力周波数依存性、および基板へ入射してくるArイオンの入射エネルギー値の電力周波数依存性の一例を示したものである。放電ガスにアルゴンを用い、放電圧力は3ミリトールとし、ターゲット間に磁束密度が280 Gaussになるように垂直方向の磁界を印加し、各々のカソード電極に1KWの高周波電力を供給し、プラズマ密度は基板表面近傍でプローブ法により計測した。また、基板への入射イオンエネルギーは基板ホルダー中央部にオリフィスを設け、基板ホルダー裏面に静電レンズ型のイオンエネルギーアナライザーを配置して計測し、Arイオンの入射量が最大になるエネルギー値をArイオンの入射エネルギー値とした。図2のグラフから明らかなように電力周波数の増加とともに、基板表面近傍のプラズマ密度は増加する傾向を示し、入射エネルギー値は減少する傾向を示した。特に、30MHz以上でプラズマ密度は急激に大きくなり、入射エネルギー値は急激に小さくなった。

【0017】本発明においては、高周波電力の周波数は30～300MHzが好適である。即ち、周波数が30MHz以上になると前述したように放電が広がり、ターゲット側方に配置された基板表面近傍のプラズマ密度は

飛躍的に増加する。ところが、周波数を高くしていくと周波数の増加に伴い高周波電力を伝送ロスが増加して電力利用効率が悪くなり、また、整合回路などの回路設計も困難になるという問題もあるので、実用上300MHz程度が周波数の上限となる。

【0018】また、電力周波数が30MHz以上になると、ターゲットに発生するセルフバイアス電位は急激に減少するので、効率よくターゲットをスパッタするためには、スパッタ電力として高周波電力とともに直流電力も供給する必要がある。

【0019】本発明に用いる対向ターゲット式スパッタ装置は、スパッタ電力供給源が図3に示すように、高周波電源12と整合回路13及び高周波カットフィルター14と直流電源15で構成されていればよく、従って、このスパッタ電力供給源を備えておれば図1に示すような従来の構成のものでもよい。

【0020】本発明においてターゲットとしては主として金属が用いられ、例えば、元素周期表の1A～7A、8、1B、2Bに属する金属元素や、3B、4Bに属する半金属・半導体元素で構成されたものが用いられる。なお、Siなど抵抗率の高いものは不純物をドーピングすることにより導電性を高めて用いられる。

【0021】本発明において反応性ガスとしては、任意の公知の物が選択的に使用できる。例えば、窒化膜を形成する場合であれば、窒素、アンモニア等の窒素原子を含むガス、酸化膜を形成する場合であれば、酸素、酸化窒素、酸化二窒素、一酸化炭素、二酸化炭素等の酸素原子を含むガス、炭化膜を形成する場合であれば、メタン、エタン、エチレン、プロパン等の炭素原子を含むガス、水素化膜を形成する場合であれば、水素、水蒸気等の水素原子を含むガス、フッ化膜を形成する場合であれば、フッ素、フッ化水素、四フッ化珪素、六フッ化二珪素、等のフッ素原子を含むガス等が挙げられる。

#### 【0022】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

図1に示した構成の対向ターゲット式スパッタ装置を用い、ターゲットとして純鉄を、基板としてガラス基板を用い、ターゲット間の中央部の磁束密度が300 Gaussになるように磁界を印加し、スパッタ電力として各ターゲットに13.56～300MHzの高周波電力2kWの直流電力0.3kWを供給し、スパッタガスとしてアルゴンを用いて圧力を1ミリトールに維持し、50℃に保ったガラス基板上に純鉄膜を形成し、純鉄膜の飽和磁束密度と保磁力を測定した。但し、上記には従来の方法である13.56MHzの高周波電力の場合をも含めて記載した。

【0024】図4は、測定した飽和磁束密度と保磁力の

スパッタ電力周波数依存性を示したグラフである。同図において、○印と●印は本発明のスパッタ成膜法で形成した純鉄膜の飽和磁束密度と保磁力に相当し、△印と▲印は従来のスパッタ成膜法で形成した純鉄膜の飽和磁束密度と保磁力に相当する。同図から明らかなように、本発明のスパッタ成膜法で形成した純鉄膜は、飽和磁束密度は2(T)以上と従来法で形成したものよりも高く、保磁力は20(Oe)以下と従来法で形成したものよりも飛躍的に低い値であり、本発明のスパッタ成膜法で、

#### 【0025】比較例1

実施例1と比較するために、スパッタ電力以外は前述した実施例1の成膜条件を用い、スパッタ電力として各ターゲットに2.3kWの直流電力だけを供給して従来法によって純鉄膜を形成し、飽和磁束密度と保磁力を測定したところ、飽和磁束密度は1.3(T)であり、保磁力は170(Oe)であった。

#### 【0026】比較例2

また、実施例1と比較するために、スパッタ電力以外は前述した実施例1の成膜条件を用い、スパッタ電力として各ターゲットに13.56MHzの高周波電力2.3kWだけを供給して従来法によって純鉄膜を形成し、飽和磁束密度と保磁力を測定したところ、飽和磁束密度は1.5(T)であり、保磁力は140(Oe)であった。

#### 【0027】実施例2

図1に示した構成の対向ターゲット式スパッタ装置を用い、ターゲットとして純鉄を、基板としてガラス基板を用い、ターゲット間の中央部の磁束密度が450 Gaussになるように磁界を印加し、スパッタ電力として各ターゲットに100MHzの高周波電力1.5kWと0.5kWの直流電力を供給し、スパッタガスとしてアルゴンに窒素を20%混入して用い、成膜圧力を0.8ミリトルに維持し、60℃に保ったガラス基板上に窒素の反応性スパッタにより窒化鉄膜を形成し、窒化鉄膜の飽和磁束密度と保磁力を測定したところ、飽和磁束密度は2.6(T)と非常に高い値を示し、また、保磁力は4(Oe)と非常に低い値を示した。また、スパッタ電力以外は前述した成膜条件を用い、スパッタ電力として各ターゲットに250MHzの高周波電力1.5kWと0.5kWの直流電力を供給して反応性スパッタにより窒化鉄膜を形成し、飽和磁束密度と保磁力を測定したところ、飽和磁束密度は2.7(T)と100MHzの場合よりも更に高い値を示し、保磁力は4(Oe)と非常に低い値を示し、本発明のスパッタ成膜法で、磁気ヘッド材料等に好適な優れた軟磁性特性を持つ窒化鉄膜を形成することができた。

#### 【0028】比較例3

実施例2と比較するために、スパッタ電力以外は前述し

た実施例2の成膜条件を用い、スパッタ電力として各ターゲットに13.56MHzの高周波電力1.5kWと0.5kWの直流電力を供給して反応性スパッタにより窒化鉄膜を形成し、飽和磁束密度と保磁力を測定したところ、飽和磁束密度は0.9(T)であり、保磁力は120(Oe)であった。

#### 【0029】実施例3

図1に示した構成の対向ターゲット式スパッタ装置を用い、ターゲットとしてアルミニウムを、基板としてガラス基板を用い、ターゲット間の中央部の磁束密度が100 Gaussになるように磁界を印加し、スパッタ電力として周波数が105MHzの高周波電力2kWと直流電力0.6kWを各ターゲットに供給し、スパッタガスとしてアルゴンに酸素を50%混入して用い、成膜圧力を1ミリトルに維持し、60℃に保ったガラス基板上に酸素の反応性スパッタにより酸化アルミニウム膜を形成したところ、堆積速度は0.5(nm/S)であった。また、こうして形成された膜の光学特性を調べたところ、波長230nm以上の紫外光及び可視光に対する吸収は無く、波長250nm及び550nmの光に対しての膜の屈折率はそれぞれ1.8及び1.72であり、サファイヤ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の光学特性に近い緻密な酸化アルミニウム膜が得られた。

#### 【0030】比較例4

実施例3と比較するために、スパッタ電力以外は前述した実施例3の成膜条件を用い、スパッタ電力として周波数が13.56MHzの高周波電力2kWと直流電力0.6kWを各ターゲットに供給して反応性スパッタにより酸化アルミニウム膜を形成したところ、堆積速度は0.3(nm/S)であり、本発明のスパッタ成膜法の堆積速度の6割であった。また、光学特性は、約350nm以下の紫外光に対して吸収のある膜であり、波長250nm及び550nmの光に対しての屈折率はそれぞれ1.7及び1.65と本発明のスパッタ成膜法のものより小さく、膜の緻密性が低下しているものと観察された。

#### 【0031】実施例4

図1に示した構成の対向ターゲット式スパッタ装置を用い、ターゲットとしてアンチモンをドーピングして導電性を高めたシリコンを、基板としてガラス基板を用い、ターゲット間の中央部の磁束密度が800 Gaussになるように磁界を印加し、スパッタ電力として周波数が150MHzの高周波電力1.3kWと直流電力0.5kWを各ターゲットに供給し、スパッタガスとしてアルゴンに窒素を50%混入して用い、成膜圧力を3ミリトルに維持し、40℃に保ったガラス基板上に窒素の反応性スパッタにより窒化ケイ素膜を形成した。こうして形成された膜をRBS(ラザフォード後方散乱)で分析すると、Si原子:N原子の比率は1:1.3であり、完全なSi, N, にかかなり近い良質の窒化ケイ素膜が得られた。

また、HFに対するエッチング速度を測定したところ49%フッ化水素水溶液に対して0.3nm/sであり、後述する従来の形成法による窒化ケイ素膜より一桁低い値が得られ、緻密な窒化ケイ素膜が得られたことがわかった。

#### 【0032】比較例5

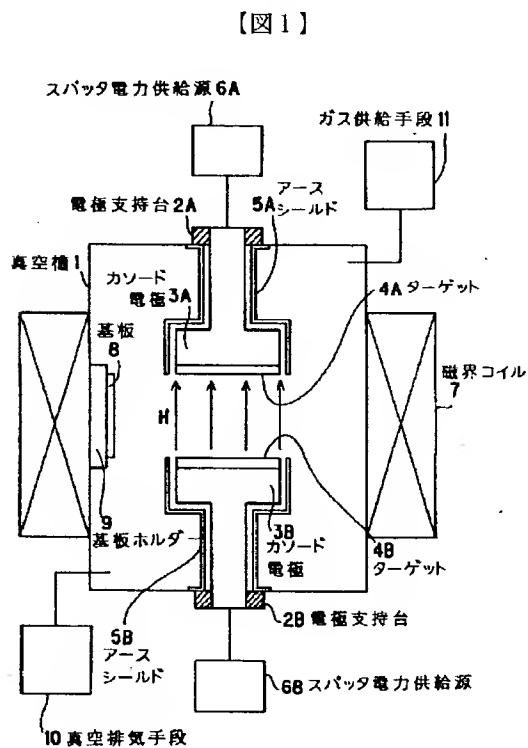
実施例4と比較するために、スパッタ電力以外は前述した実施例4の成膜条件を用い、スパッタ電力として周波数が13.56MHzの高周波電力1.3kWと直流電力0.5kWを各ターゲットに供給して反応性スパッタにより窒化ケイ素膜を形成したところ、Si原子:N原子の比率は1:1.22であり、本発明の形成法の窒化ケイ素膜と比べると窒化反応不足の膜であった。また、49%フッ化水素水溶液に対してのエッチング速度は3.2nm/sであった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のスパッタ成膜法によれば、堆積膜にプラズマダメージを与えることなく堆積粒子にソフトなアシストエネルギーを付与でき、高品質な堆積膜の形成が可能となった。また、反応性スパッタの反応性を向上することができ、高品質な化合物薄膜の形成が可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】対向ターゲット式スパッタ装置の構成模式図で＊



＊ある。

【図2】プラズマ密度と入射イオンエネルギーの電力周波数依存性を示したグラフである。

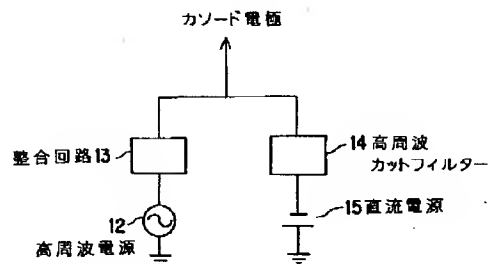
【図3】本発明のスパッタ成膜法に用いられるスパッタ電力供給源の構成模式図である。

【図4】飽和磁束密度と保磁力のスパッタ電力周波数依存性を示したグラフである。

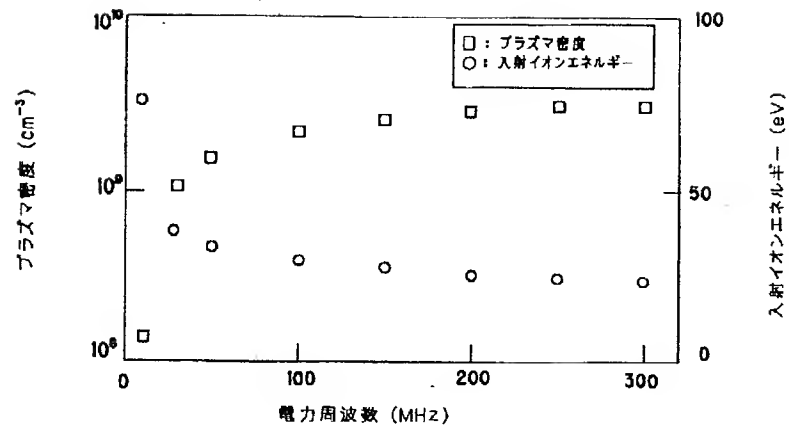
#### 【符号の説明】

- 1 真空槽
- 2 A, 2 B 電極支持台
- 3 A, 3 B カソード電極
- 4 A, 4 B ターゲット
- 5 A, 5 B アースシールド
- 6 A, 6 B スパッタ電力供給源
- 7 磁界コイル
- 8 基板
- 9 基板ホルダー
- 10 真空排気手段
- 11 ガス供給手段
- 12 高周波電源
- 13 整合回路
- 14 高周波カットフィルター
- 15 直流電源

【図3】



【図2】



【図4】

